

Requested document:	JP3135784 click here to view the pdf document
---------------------	---

RADIATION DISTRIBUTION MEASURING INSTRUMENT

Patent Number: JP3135784
Publication date: 1991-06-10
Inventor(s): KITAGUCHI HIROSHI; others: 02
Applicant(s): HITACHI LTD
Requested Patent: ☐ [JP3135784](#)
Application Number: JP19890273408 19891020
Priority Number(s):
IPC Classification: G01T1/16; G08C23/00
EC Classification:
Equivalents: JP2100958C, JP8016701B

Abstract

PURPOSE: To obtain real-time distribution data in a building in complicate internal structure with various arranged bodies by sending and receiving measurement data optically between a radiation measurement part and an optical transmission/reception part and measuring the radiation distribution in an area according to data which are gathered and processed.

CONSTITUTION: A nuclear reactor 2 is installed at the center position of nuclear reactor containment 1 and plural sensors 3 are arranged in a measured object area at the periphery of the nuclear reactor 2. Those sensors 3 measure the dosage of radiation at the periphery of a radiation detection part, and sends and receives commands and measurement data through an optical communication mechanism which has slave transmitting and receiving stations 4a - 4d and a master transmitting and receiving station 5 by using a light signal. Then the transmitting and receiving stations 4a - 4d send a request command for the detection and measurement of the radiation and the transmission of its data to the sensors 3 under control according to commands of the transmitting and receiving station 5 and the data are sent to a host computer 6 through the transmitting and receiving station 5. This computer 6 gathers and processes the data to measure the radiation distribution in the area according to the data.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3135784号

(P3135784)

(45) 発行日 平成13年2月19日(2001.2.19)

(24) 登録日 平成12年12月1日(2000.12.1)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 0 8 L 25/00

C 0 8 L 25/00

33/00

33/00

53/00

53/00

55/02

55/02

77/12

77/12

請求項の数 5 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平6-74066

(73) 特許権者 000002288

(22) 出願日 平成6年3月17日(1994.3.17)

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(65) 公開番号 特開平6-345927

(72) 発明者 稲田 栄二

(43) 公開日 平成6年12月20日(1994.12.20)

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

審査請求日 平成10年7月24日(1998.7.24)

(72) 発明者 岡本 俊昭

(31) 優先権主張番号 特願平5-85616

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

(32) 優先日 平成5年3月19日(1993.3.19)

(72) 発明者 上田 安宏

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

(31) 優先権主張番号 特願平5-113715

(72) 発明者 千田 英一

(32) 優先日 平成5年4月16日(1993.4.16)

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

前置審査

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記 (A)、(B)、(C) および (D) からなり、(A)、(B)、(C) および (D) の重量比が (40~1) : (0~40) : (0~40) : (50~95) である樹脂組成物 [ただし、(B) と (C) が同時に0になることはない]。

(A) : ポリエーテルエステルアミド

(B) : スルホン酸 (塩) 基を有するビニル系重合体 (スチレンスルホン酸 (塩)、 α -スチレンスルホン酸 (塩) 及びこれらの重合体を除く。)

(C) : ポリオレフィン部分 (1, 3-ポリブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチルブタジエン、ビベリレン及びクロロブレンから選ばれた共役ジエンの重合体並びにジエン重合体の水添体を除く。)(a1) と芳香族ビニル系重合体部分 (b1) を有するブロック重合体

2

(D) : スチレン、メタクリル酸メチル、アクリロニトリルおよびブタジエンからなる群より選ばれる少なくとも1種を構成単位とする (共) 重合体 (メタクリル酸メチル単位を70重量%以上有するメタクリル樹脂を除く。)

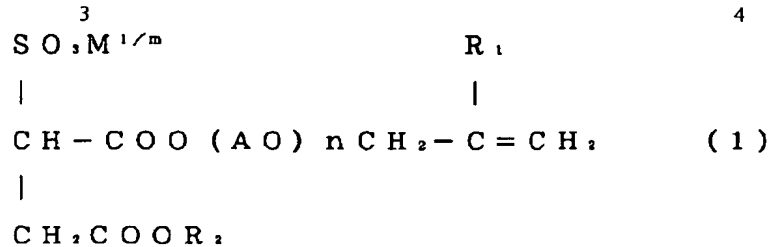
【請求項2】 (B) が、構成単位として下記一般式

(1) で示される化合物、芳香族炭化水素ビニルスルホン酸 (塩)、スルホン酸 (塩) を有する (メタ) アクリルアミド、スルホン酸 (塩) を有する (メタ) アクリレートおよび脂肪族炭化水素ビニルスルホン酸 (塩) から選ばれる少なくとも1種を有する重合体である請求項1記載の樹脂組成物。

一般式

【化1】

10



(式中、 R_1 は水素またはメチル基、 R_2 は炭素数1～24の炭化水素基またはオキシアルキレン基を含む有機基、 A は炭素数2～4のアルキレン基、 M はアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、有機アミン塩または第4級アンモニウム塩を表し、 n は0～50の整数、 m は M の原子価またはイオン価を表す。)

【請求項3】(C)が、数平均分子量2,000～30,000のポリプロピレン-ブロック-ポリスチレンである請求項1または2記載の樹脂組成物。

【請求項4】(C)が、末端に水酸基またはアミノ基を有する数平均分子量1,000～20,000の低分子量ポリスチレンと、無水マレイン酸で変性された数平均分子量1,000～20,000の低分子量ポリプロピレンから誘導されるポリプロピレン-ブロック-ポリスチレンである請求項1～3いずれか記載の樹脂組成物。

【請求項5】(A)、(B)、(C)ならびに少量の(D)、または、(A)、(B)ならびに(C)からなるマスターバッチを経由してなる請求項1～4いずれか記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は樹脂組成物に関する。さらに詳しくは優れた成形加工性を有し、高度な永久帯電防止性と機械的強度に優れた樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリエーテルエステルアミドは熱可塑性樹脂用帯電防止剤として優れた帯電防止性能を有しているが、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、スチレン/アクリロニトリル共重合体(SAN樹脂)、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体(ABS樹脂)、メタクリル酸メチル/ブタジエン/スチレン共重合体(MBS樹脂)およびスチレン/メタクリル酸メチル/アクリロニトリル共重合体などのビニル系重合体との相溶性が悪く、これら通常の熱可塑性樹脂と混合したとしても、層状剥離が起きたり、衝撃強度が劣ったりして、望ましい機械的性質を有する樹脂組成物を得ることができなかった。そこで永久帯電防止性を有し、機械的性質が優れた制電性樹脂を得る方法としては、ポリエーテルエステルアミドにカルボキシル基を有する変性ビニル系重合体を混合することによって得る方法(特公平4-72855号公報)が知られているが、この組成物の機械的強度は向上するものの、カルボキシル基の

自己架橋反応により、成形加工性が悪い。また、ヒドロキシル基を有するビニル単量体を共重合成分とするゴム変性スチレン系熱可塑性樹脂を混合することによって得る方法(特開平2-70739号公報)が知られているが、この方法によるものは機械的性質には優れるが、ポリエーテルエステルアミドと他の熱可塑性樹脂2種だけを混練したものに比べ帯電防止性が低下する。また、十分な成形加工性が得られないという欠点があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技術の課題を背景になされたもので、優れた成形加工性を有し、高度な永久帯電防止性と機械的強度に優れた樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、特定分子量、特定重合形態のポリオレフィン部分と芳香族ビニル系重合体部分を有するブロック重合体および/または特定なスルホン酸(塩)基を有するビニル系重合体をポリエーテルエステルアミドと、他の熱可塑性樹脂との相溶化剤として使用することにより、永久帯電防止性を付与する事が出来るのみならず、特定なスルホン酸(塩)基を有するビニル系重合体および芳香族系重合体部分の効果で相溶性が良くなり機械強度に優れ、特定なポリオレフィン重合体部分の効果で樹脂の流れ性が良くなり優れた成形加工性を有し、さらにスルホン酸(塩)基を有するビニル系重合体を成分とした結果、得られる樹脂組成物は高度な永久帯電防止性を有することを見だし、本発明に達した。

【0005】すなわち本発明は、下記(A)、(B)、(C)および(D)からなり、(A)、(B)、(C)および(D)の重量比が(40～1):(0～40):(0～40):(50～95)である樹脂組成物[ただし、(B)と(C)が同時に0になることはない]である。

(A):ポリエーテルエステルアミド

(B):スルホン酸(塩)基を有するビニル系重合体

(C):ポリオレフィン部分(a1)と芳香族ビニル系重合体部分(b1)を有するブロック重合体

(D):スチレン、メタクリル酸メチル、アクリロニトリルおよびブタジエンからなる群より選ばれる少なくとも1種を構成単位とする(共)重合体

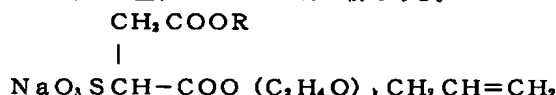
【0006】本発明においてポリエーテルエステルアミ

5

ド(A)としては、特願平5-113715号明細書および特公平4-5691号公報に記載のポリエーテルエステルアミドを挙げることができる。これらのうち好ましいものは、両末端にカルボキシル基を有する数平均分子量500~5,000のポリアミドと数平均分子量500~5,000のポリオキシアルキレングリコールおよび/またはビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物から誘導されるポリエーテルエステルアミドである。

【0007】(A)の相対粘度は特に制限はないが、好ましくは0.5~4.0(0.5重量%m-クレゾール溶液、25℃)、特に好ましくは0.6~3.0である。相対粘度が0.5未満では耐熱性が悪く、4.0を超えると成形性が低下する。

【0008】スルホン酸(塩)基を有するビニル系重合体(B)の構成単位のうち、一般式(1)で示される化合物において、R₂としては、アルキル基、アルケニル基(アリル、メタアリル、オレイル基等)、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基等の炭化水素基；これらにヒドロキシル基、ハロゲ



(式中、Rは炭素数8~18の、炭化水素基またはオキシアルキレン基を含む有機基、kは0~3の整数を示す。)

一般式(2)で示される化合物の具体例としては、Rがドデシル基、kが0の化合物(商品名：エレミノールJS-2、三洋化成工業株式会社製)が挙げられる。

【0010】芳香族炭化水素ビニルスルホン酸(塩)としては、p-およびo-スチレンスルホン酸(塩)、スチレンジスルホン酸(塩)、α-メチルスチレンスルホン酸(塩)、ビニルフェニルメタンスルホン酸(塩)などが挙げられる。

【0011】スルホン酸(塩)を有する(メタ)アクリルアミドとしては、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(塩)、3-(メタ)アクリルアミドプロパン-1-スルホン酸(塩)、2-(メタ)アクリルアミドエチル-1-スルホン酸(塩)、3-(メタ)アクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸(塩)、p-(メタ)アクリルアミドメチルベンゼンスルホン酸(塩)などのスルホン酸(塩)を有する(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

【0012】スルホン酸(塩)を有する(メタ)アクリレートとしては、3-(メタ)アクリロイロキシプロパン-1-スルホン酸(塩)、4-(メタ)アクリロイロキシブタン-1-スルホン酸(塩)、4-(メタ)アクリロイロキシブタン-2-スルホン酸(塩)、2-(メタ)アクリロイロキシエチル-1-スルホン酸(塩)、

6

*ン、カルボキシル基、ニトリル基、アミド基、アミノ基等の基が結合した炭化水素基；アルコール類、フェノール類、カルボン酸類、アミン等の活性水素を有する化合物にアルキレンオキシドを付加して得られたオキシアルキレン化合物残基等を挙げることができる。これらのうち好ましいものは、炭素数11~15のアルキル基である。Aとしては、エチレン基、プロピレン基およびブチレン基が挙げられ、好ましいものはエチレン基である。Mとしては、ナトリウム、カリウム、リチウムなどのアルカリ金属、カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属、アンモニア、エタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、モノメチルアミン、トリメチルアミンなどのアミン類があげられる。これらのうち好ましいものはナトリウム、カリウムおよびアンモニアである。上記に例示したスルホン酸塩を有するモノマーおよび陽イオン成分は2種以上混合して用いてもよい。nは好ましくは0~10である。

【0009】一般式(1)で示される化合物のうち好ましいものは、下記一般式(2)で示される化合物である。

3-(メタ)アクリロイロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸(塩)等が挙げられる。

【0013】脂肪族炭化水素ビニルスルホン酸(塩)としては、ビニルスルホン酸(塩)、(メタ)アリルスルホン酸(塩)等が挙げられる。

【0014】これらのうち、芳香族炭化水素ビニルスルホン酸(塩)が好ましく、p-およびo-スチレンスルホン酸(塩)が特に好ましい。これらのスルホン酸の塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩などのアルカリ金属塩、カルシウム塩、マグネシウム塩などのアルカリ土類金属塩、アンモニウム塩等が挙げられ、これらのうち、ナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩が好ましい。

【0015】(B)は、通常、上記スルホン酸(塩)基を有する単量体と他のビニル系単量体との共重合によって得られる。他のビニル系単量体については特に制限はなく、例えばスチレン等の芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリル等のシアン化ビニル系単量体、メタクリル酸メチル等の(メタ)アクリル酸エステル系単量体、

(メタ)アクリル酸等のα、β-不飽和カルボン酸(無水物)単量体、マレイミド単量体、オレフィン系単量体および塩化ビニル等のビニル単量体から、1種以上を目的に合わせて選んで用いることができる。これらのうち好ましいものは、スチレン等の芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリル等のシアン化ビニル系単量体およびメタクリル酸メチル等の(メタ)アクリル酸エステル系単

量体である。

【0016】(B)の重合方法は特に制限はないが、公知の重合開始剤存在下での、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等が挙げられる。

【0017】上記の重合法によってスルホン酸(塩)基を有するビニル系重合体を得る方法以外に、スチレン系重合体を硫酸、クロロスルホン酸等のスルホン化剤を使用して直接スルホン化することにより得られるスルホン酸(塩)基を有するビニル系重合体を使用してもよい。

【0018】スルホン酸(塩)基を有するビニル系重合体の1分子中に実質的に平均1個以上のスルホン酸(塩)基を有すれば、帯電防止性を保持し、かつ耐衝撃性に代表される機械特性および(A)、(D)両成分の相溶性を向上させることができる。

【0019】該スルホン酸(塩)基を有するビニル系重合体(B)の数平均分子量は特に制限はないが、通常1,000~200,000、好ましくは5,000~100,000である。

【0020】ポリオレフィン部分(a1)と芳香族ビニル系重合体部分(b1)を有するブロック重合体(C)は、例えばポリオレフィン部分(a1)を α 、 β -不飽和カルボン酸(無水物)で変性したもの(a2)と、少なくとも片末端に酸無水物と反応性を有する基をもつ芳香族ビニル系重合体部分(b2)とを反応させることにより得られる。

【0021】ポリオレフィン部分(a1)としては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、プロピレン重合体、ポリブテン、ポリ-4-メチルペンテン-1、エチレンと α -オレフィンの共重合体、プロピレンと α -オレフィンの共重合体等のポリオレフィン類またはそのオリゴマー類；エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ブチルゴム、低結晶性エチレン-プロピレン共重合体、プロピレン-ブテン共重合体、エチレン-ビニルエステル共重合体、エチレン-アクリルエステル共重合体、ポリプロピレンとエチレン-プロピレンゴムのブレンド等のポリオレフィン系エラストマー類；およびこれらの二種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものはプロピレン重合体、プロピレンと α -オレフィンの共重合体、低密度ポリエチレンおよびそれらのオリゴマー類であり、特に好ましいものはプロピレンと α -オレフィンの共重合体のオリゴマー類である。

【0022】プロピレンと α -オレフィンの共重合体のオリゴマー類は、重合法または高分子量ポリオレフィンの熱減成法により得られる。無水マレイン酸またはその誘導体による変性のしやすさから好ましいものは熱減成法で得られるものである。熱減成法によるポリオレフィン例えば、分子量が50,000~150,000のポリオレフィンを不活性ガス中、通常300℃~450℃

で0.5時間~10時間熱減成する方法(例えば、特開平3-62804号公報に記載の方法)等によって得られる。該オリゴマー類の数平均分子量は、通常500~50,000、好ましくは1,000~20,000である。

【0023】(a2)は、例えばポリオレフィン部分(a1)に α 、 β -不飽和カルボン酸(無水物)を必要により有機過酸化物の存在下、熔融法または溶液法はいずれかの方法で変性することにより得ることができる。

【0024】(a1)を変性する α 、 β -不飽和カルボン酸(無水物)としては、無水マレイン酸等、特開平2-36248号公報記載の化合物を挙げることができる。変性に使用する α 、 β -不飽和カルボン酸(無水物)の量は、(a2)の重量に基づき通常1~25重量%、好ましくは3~20重量%である。

【0025】芳香族ビニル系重合体部分(b1)としては、芳香族ビニル化合物またはこれと共重合可能な他のビニル化合物との重合体または共重合体を使用できる。この芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ジメチルスチレン、*t*-ブチルスチレン、ビニルトルエン、クロルビニルトルエン、アセトキシスチレン、ヒドロキシスチレン等を挙げることができる。共重合可能な他のビニル化合物としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル等が挙げられる。これらのうち好ましいものは、スチレンの重合体およびスチレンとアクリロニトリルの共重合体である。

【0026】この芳香族ビニル系重合体部分(b1)の数平均分子量は特に制限はないが、通常1,000~60,000、好ましくは1,000~20,000である。

【0027】(b2)は(b1)にエポキシ基、水酸基、アミノ基等を導入することにより得ることができる。これらの基は重合体の分子内および/または末端に導入されていてもよい。少なくとも片末端にこれらの基が導入されている重合体が好ましい。

【0028】これらの基を(b1)に導入する方法としては、導入する基に対応する連鎖移動剤の存在下で、芳香族ビニル系モノマーを重合させる方法が挙げられる。この連鎖移動剤としては、メルカプタン化合物が使用できる。例えば、導入したい基が水酸基の場合、チオグリセリン、メルカプトエタノール等が使用でき、導入したい基がアミノ基の場合2-アミノエタノール等が使用できる。重合方法としては、公知のラジカル重合開始剤の存在下での、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等が挙げられ、好ましくは溶液重合法である。

【0029】(C)を得る反応方法には、通常(a2)と(b2)とを150℃~250℃減圧下で反応を行う方法が挙げられる。

【0030】スチレン、メタクリル酸メチル、アクリロ

ニトリルおよびブタジエンからなる群より選ばれる少なくとも1種を構成単位とする(共)重合体(D)の具体例としては、ポリスチレン—、スチレン/アクリルニトリル共重合体、スチレン/メタクリル酸メチル共重合体、スチレン/ブタジエン共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体、メタクリル酸メチル/ブタジエン/スチレン共重合体、スチレン/メタクリル酸メチル/アクリロニトリル共重合体等が挙げられる。

【0031】本発明の樹脂組成物は本発明の目的を損なわない範囲で、他の熱可塑性重合体、例えばポリアミド、ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等)、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリオレフィン(ポリエチレン、ポリプロピレン等)、水素添加スチレン—ブタジエン系ブロック共重合体等のエラストマーなどを用いることも可能である。

【0032】本発明において樹脂組成物中の(A)、(B)、(C)および(D)の重量比は(40~1):(0~40):(0~40):(50~95)である[ただし、(B)と(C)が同時に0になることはない]。(A)の重量比は、5~30が好ましい。(A)の重量比が1未満では帯電防止性が不十分であり、40を超えると機械的強度が低下する。(B)および(C)の重量比は、合計で1~15が好ましい。(B)または(C)の重量比が40を超えると樹脂物性が低下する。(D)の重量比は60~90が好ましい。

【0033】帯電防止効果を更に向上させる目的で、アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる金属塩(E)を含有させてもよい。該(E)としては、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化マグネシウムなどを挙げることができる。これらのうち好ましいものは、塩化ナトリウムおよび塩化カリウムである。

【0034】(E)の使用量は、(A)、(B)、(C)および(D)の合計重量に対して通常0.01~5重量%、好ましくは0.05~3重量%である。

(E)の量が0.01重量%未満では効果が発現せず、5重量%を超えると樹脂表面に析出し樹脂の外観を損ねる。(E)を添加する方法についてはとくに限定はないが、組成物中への効果的な分散のさせ易さから、ポリエーテルエステルアミド(A)中に予め分散させておくことが望ましい。(A)中へ(E)を分散させる場合、(A)の重合時に(E)を予め添加し分散させておく方法が望ましい。

【0035】本発明の樹脂組成物に非イオン性、アニオン性、カチオン性もしくは両性の界面活性剤を含有させ、帯電防止性を一層向上させてもよい。これらのうち好ましいものはアニオン性界面活性剤であり、特に好ま

しいものは、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩等のスルホン酸塩類である。

【0036】本発明の樹脂組成物は、公知の各種混合機を用いて上記各成分を混練することによって得ることができる。混合機としては例えば押し出し機、ブラベンダー、ニーダーおよびバンバリーミキサーなどが挙げられる。

【0037】混練時の各成分の添加順序については特に限定はないが、例えば、①(A)~(D)をブレンド混練する方法、②少量の(D)と(A)~(C)をブレンド混練した後、残りの(D)を混練する方法および③(A)~(C)をブレンド混練した後、(D)を混練する方法が挙げられる。②と③はスターバッチまたはマスターベレットと言われる方法である。分散性が良く、永久帯電防止性と機械的強度に優れることから②の方法が好ましい。

【0038】マスターバッチを経由して本発明の組成物を得る方法としては、通常(A)20~80重量部、(B)0~60重量部、(C)0~60重量部および(D)0~60重量部、好ましくは(A)20~80重量部、(B)0~25重量部、(C)0~25重量部および(D)5~40重量部[ただし、(B)と(C)が同時に0になることはない]をブレンド、混練しマスターバッチとなし、このマスターバッチとさらに(D)とをブレンド、混練する方法が挙げられる。この方法は特に、大量の(D)中に少量の(A)~(C)を均一に分散させることが出来るので、本発明の組成物はマスターバッチを経由してなることが好ましい。

【0039】また本発明の樹脂組成物には種々の用途に応じ、該組成物の特性を阻害しない範囲で他の樹脂用添加剤を任意に添加することができる。該添加剤としては、顔料、染料、充填剤、核剤、ガラス繊維、滑剤、可塑剤、離型剤、酸化防止剤、難燃剤、紫外線吸収剤等があげられる。

【0040】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例中の部は重量部を示す。なお最終的に得られた樹脂組成物は射出成形法によって成形した後、下記試験法により諸物性を測定した。

表面固有抵抗値 : 厚さ2mmの角試験片を用い、超絶縁計(アドバンテスト製)により20℃、湿度65%RH雰囲気下で測定した。

アイゾット衝撃強度 : ASTM D256

引張強度 : ASTM D638

MFR : ASTM D1238(温度220℃、荷重10Kgの条件で測定)

相溶性 : 射出成型品を折り曲げ、その破断面を観察することで評価した。

(評価基準) ○: 良好

×: 層状剥離が多く認められ、相溶性悪い。

【0041】 [ポリエーテルエステルアミドの製造]

製造例1

3 L ステンレス製オートクレーブに、ε-カプロラクタム105部、アジピン酸17.1部、イルガノックス1010 (酸化防止剤; チバガイキー社製) 0.3部および水6部を仕込み、窒素置換後、220℃で加圧密閉下4時間加熱攪拌し、両末端にカルボキシル基を有する酸価110のポリアミドオリゴマーを117部得た。次に数平均分子量1,500のポリオキシエチレングリコール175部および酢酸ジルコニル0.5部を加え、245℃、1 mmHg以下の減圧下の条件で5時間重合し、粘稠なポリマーを得た。このポリマーをベルト上にストランド状で取り出し、ペレタイズすることによってポリエーテルエステルアミドを得た。このものの溶液粘度は $\eta_{sp}/C = 2.20$ (m-クレゾール、25℃、C = 0.5重量%)であった。このポリエーテルエステルアミドを以下[A-1]と略記する。

【0042】 製造例2

3 L ステンレス製オートクレーブに、ε-カプロラクタム105部、アジピン酸17.1部、イルガノックス1010 (酸化防止剤; チバガイキー社製) 0.3部、塩化カリウム2部および水7部を仕込み、窒素置換後、220℃で加圧密閉下4時間加熱攪拌し、両末端にカルボキシル基を有する酸価100のポリアミドオリゴマーを117部得た。次に数平均分子量1,500のポリオキシエチレングリコール175部のかわりに数平均分子量2,000のビスフェノールAエチレンオキサイド付加物225部を加えた以外は、製造例1と同様の操作をし、本発明のポリエーテルエステルアミドと塩化カリウムの組成物を得た。蛍光X線分析によるポリエーテルエステルアミドと塩化カリウムの組成は以下の通りであった。

ポリエーテルエステルアミド 99.4重量%

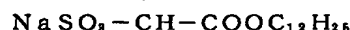
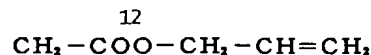
塩化カリウム 0.6重量%

このものの溶液粘度は $\eta_{sp}/C = 2.15$ (m-クレゾール、25℃、C = 0.5重量%)であった。このポリエーテルエステルアミドを以下[A-2]と略記する。

【0043】 [スルホン酸(塩)基を有するビニル系重合体の製造]

製造例3

メタクリル酸メチル68部、スチレン23部、アクリロニトリル4部、下記一般式で示されるスルホン酸基を有する化合物5部(商品名: エレミノールJS-2, 三洋化成工業株式会社製)を懸濁重合してスルホン酸基を有するビニル系重合体を得た。このスルホン酸基を有するビニル系重合体を以下[B-1]と略記する。



【0044】 製造例4

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート3本、温度計及び窒素ガス吹き込み口を備えたフラスコにDMF235部を仕込んだ。滴下ロート1にアクリロニトリル17部とスチレン77.5部、滴下ロート2にスチレンスルホン酸ナトリウム5.5部とDMF67部を仕込んだ。滴下ロート3にはアゾビスイソブチロニトリル1部とDMF6部を仕込んだ。フラスコ内の液温を80℃にし、窒素気流下、液温を80℃に保ったまま、滴下ロート1~3よりそれぞれ内容物を2時間かけて滴下した。すべての内容物を滴下終了後、さらに5時間、80℃を保持した。溶剤および未反応モノマーを溜去して本発明のスチレン-アクリロニトリル-スチレンスルホン酸ナトリウム共重合体を得た。この共重合体中のスチレンスルホン酸ナトリウム含量は5%、数平均分子量は36,000、環球法で測定した軟化点は180℃であった。このスルホン酸基を有するビニル共重合体を以下[B-2]と略記する。

【0045】 [ポリオレフィン部分と芳香族ビニル系重合体を有するブロック重合体の製造]

製造例5

1. 熱減成して得られた数平均分子量5,000、密度0.92の低分子量ポリプロピレン95部と無水マレイン酸5部を窒素下180℃で溶解し、ついでこれにジクミルパーオキサイド1.5部を溶かしたキシレン50%溶液を15分かけて滴下した。その後1時間反応を行った後、溶剤を溜去して酸変性低分子量ポリプロピレンを得た。このものの酸価は25.4、数平均分子量は7,000であった。この変性物を以下(c1)と略記する。

【0046】 2. スチレンモノマー95部をキシレン100部に窒素下80℃で溶解し、ついでこれにチオグリセリン5部およびアゾビスイソブチロニトリル1部をキシレン30部に溶解した溶液を150分かけて滴下し、その後1時間反応を行った後、溶剤および未反応のモノマー溜去して水酸基を有するスチレン重合体を得た。このものの水酸基価は25.2であり、数平均分子量は4,500であった。この変性物を以下(c2)と略記する。

【0047】 3. (c1)50部、(c2)50部をベント付き2軸押出機にて、200℃、30rpm、滞留時間5分の条件で熔融混練し、目的としたポリプロピレン-ブロック-ポリスチレンを得た。以下[C-1]と略記する。

【0048】 製造例6

表1に示す割合の(A)~(D)をヘンシェルミキサー

にて3分間ブレンドした後、ペント付き2軸押出機にて、240℃、30rpm、滞留時間5分の条件で溶融混練しマスターバッチ(M-1)～(M-5)を得た。*

*【0049】

【表1】

	○ 内の数値は、組成物中の各成分の割合 (%)			
	(A)	(B)	(C)	(D)
	ポリエーテル エステルミド	スルホン酸(塩) 基を有する 重合体	ポリプロピレン ブロック ポリスチレン	ABS樹脂
マスターバッチ				
M-1	[A-1] (30)	[B-1] (5)	[C-1] (5)	[D-1] (60)
M-2	[A-1] (45)	[B-1] (7.5)	[C-1] (7.5)	[D-1] (40)
M-3	[A-1] (60)	[B-1] (10)	[C-1] (10)	[D-1] (20)
M-4	[A-1] (75)	[B-1] (12.5)	[C-1] (12.5)	-
M-5	[A-2] (50)	[B-2] (25)	-	[D-1] (25)

[D-1]: ABS樹脂(JSR-ABS 10 日本合成ゴム(株)製) ※練し本発明の組成物を得た。マスターバッチを経由した本発明の組成物の組成、割合を表2に示す。

【0050】実施例1～5

【0051】

マスターバッチ(M-1)～(M-5)、表2に示すA

【表2】

BS樹脂(D)を製造例6と同様の条件でブレンド、混※

	数値は、マスターバッチを経由した樹脂組成物中の各成分の最終割合 (%)				
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
	ポリエーテル エステルミド	スルホン酸(塩) 基を有する 重合体	ポリプロピレン ブロック ポリスチレン	ABS樹脂	金属塩
マスターバッチ () 内は使用 重量部を示す					*1)
実施例1	(M-1) (50)	[A-1] (15)	[B-1] (2.5)	[C-1] (2.5)	[D-1] (80)
実施例2	(M-2) (33.3)	[A-1] (15)	[B-1] (2.5)	[C-1] (2.5)	[D-1] (80)
実施例3	(M-3) (25)	[A-1] (15)	[B-1] (2.5)	[C-1] (2.5)	[D-1] (80)
実施例4	(M-4) (20)	[A-1] (15)	[B-1] (2.5)	[C-1] (2.5)	[D-1] (80)
実施例5	(M-5) (20)	[A-2] (10)	[B-2] (5)	-	[D-1] (85)
					[E-1] (0.06)

[E-1]: 塩化カリウム(ポリエーテルエステルアミド製造時に添加)

*1) : 金属塩(E)の割合は(A)～(D)の合計50重量(%)に対する割合

【0052】実施例6～12、比較例1～2

*た。

表3に示す(A)～(E)を製造例6と同様の条件でブ

【0053】

レンド、混練し本発明の組成物および比較の組成物を得*

【表3】

	数値は、組成物中の各成分の割合(%)					*1)
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	
	ポリエーテル	スルホン酸	ポリアリレート	ABS樹脂	金属塩	
	エステルアミド	(塩)基を有する重合体	リンアロキ	ポリスチレン		
実施例6	[A-1]	[B-1]	—	[D-1]	—	
	(15)	(5)		(80)		
実施例7	[A-1]	—	[C-1]	[D-1]	—	
	(15)		(5)	(80)		
実施例8	[A-1]	[B-1]	[C-1]	[D-1]	—	
	(15)	(2.5)	(2.5)	(80)		
実施例9	[A-1]	[B-1]	[C-1]	[D-1]	—	
	(10)	(2.5)	(2.5)	(85)		
実施例10	[A-1]	[B-1]	[C-1]	[D-1]	—	
	(20)	(2.5)	(2.5)	(75)		
実施例11	[A-1]	[B-1]	[C-1]	[D-1]	—	
	(30)	(2.5)	(2.5)	(65)		
実施例12	[A-2]	[B-2]	[C-1]	[D-1]	[B-1]	
	(15)	(4)	(1)	(80)	(0.09)	
比較例1	—	—	—	[D-1]	—	
				(100)		
比較例2	[A-1]	—	—	[D-1]	—	
	(15)			(85)		

*1) : 金属塩(E)の割合は(A)～(D)の合計重量(%)に対する割合

【0054】性能試験

実施例1～12の本発明の組成物および比較例1～2の比較の組成物を、射出成形機を用い、シリンダー温度220℃、金型温度60℃で成形して試験片を作成し、樹脂物性および帯電防止性を評価した。その結果を表4に示す。なお、帯電防止性の評価は、試験片を下記に示す処理およびコンディショニングを行い表面固有抵抗値を

測定することによって行った。

(a) 成形後、各試験片をそのまま20℃、湿度65%RH雰囲気下に24時間放置。

(b) 成形後、各試験片を洗剤「マレモン；ライオン(株)製」水溶液で洗浄処理し、次いでイオン交換水で充分洗ったのち、表面の水分を乾燥除去してから20℃、湿度65%RH雰囲気下に24時間放置。

【0055】

【表4】

	17				18	
	表面固有抵抗(Ω)		7ｲﾝﾁ			
	-----		衝撃強度	引張強度	M F R	相溶性
	(a)水洗	(b)水洗	(kgcm/cm)	(kg/cm ²)	(g/10min)	
	未処理	処理				
実施例 1	9×10^{10}	1×10^{11}	39	490	24	○
実施例 2	8×10^{10}	9×10^{10}	40	490	24	○
実施例 3	7×10^{10}	7×10^{10}	39	490	24	○
実施例 4	7×10^{10}	7×10^{10}	41	500	12	○
実施例 5	5×10^{10}	6×10^{10}	40	510	16	○
実施例 6	1×10^{11}	2×10^{11}	38	500	12	○
実施例 7	5×10^{11}	5×10^{11}	35	510	25	○
実施例 8	1×10^{11}	3×10^{11}	38	490	24	○
実施例 9	5×10^{11}	6×10^{11}	38	500	20	○
実施例 10	7×10^{10}	8×10^{10}	35	480	22	○
実施例 11	3×10^{10}	3×10^{10}	34	480	23	○
実施例 12	4×10^{10}	4×10^{10}	38	480	20	○
比較例 1	$10^{16} <$	$10^{16} <$	40	520	9.5	-
比較例 2	5×10^{11}	5×10^{11}	24	500	10.5	×

【0056】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、従来の技術では達し得なかった優れた成形加工性を有し、高度な永久帯電防止性と機械的強度に優れている。上記効果を奏する*

*ことから、本発明の樹脂組成物は、家電・OA機器用のハウジング製品、各種プラスチック容器および自動車部品等の各種帯電防止性を必要とする成形材料として好適に使用することができる。

フロントページの続き

審査官 油科 壮一

(56)参考文献 特開 平4-252256(JP, A)

特開 平3-24149(JP, A)

特開 平5-93118(JP, A)

特開 平5-230301(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08L 25/00 - 25/18

C08L 33/00 - 33/26

C08L 53/00 - 53/02

C08L 55/00 - 55/04

C08L 77/12